

No.	Publication No.	Title
1.	<u>02 - 107327(1990)</u>	POWDERED NONAQUEOUS DISPERSING AGENT

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-107327
(43)Date of publication of application : 19.04.1990

(51)Int. CI. B01F 17/52
C08G 73/02

(21)Application number : 63-259670 (71)Applicant : DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD
(22)Date of filing : 14.10.1988 (72)Inventor : NISHIZAKI KATSUICHI
MAYUZUMI FUKUNOBU

(54) POWDERED NONAQUEOUS DISPERSING AGENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance viscosity retention effect and stability to storage for a long period of time by preparing powdered nonaqueous dispersing agent using an essential ingredient the high-molecular amide compound resulting from the cross-linking of a specific amide compound with a specific cross-linking agent.

CONSTITUTION: A polyamine compound represented by the formula I (wherein R1 is a methyl group and hydrogen and n is an integer of 3-10) is prepared. This polyamine compound is caused to react with the compound represented by the formula II (wherein R2 is alkyl group, aryl group, alkenyl group and polyester residual group having 8-36 carbon atoms) to form a compound with 1-2 amides attached thereto by dehydration condensation. The resulting compound is cross-linked with one or more cross-linking agents selected from aldehydes, diisocyanate compound, diepoxy compound and dibasic acid to form a high-molecular amide compound, which is used as an essential ingredient to prepare a powdered nonaqueous dispersing agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平2-107327

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)4月19日

B 01 F 17/52
C 08 G 73/02

NTC

6345-4G
8830-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 微粉末の非水系分散剤

⑯ 特 願 昭63-259670

⑰ 出 願 昭63(1988)10月14日

⑱ 発 明 者 西 崎 勝 一 滋賀県彦根市開出今町127

⑲ 発 明 者 黛 福 信 京都府京都市西京区樫原江ノ本町11

⑳ 出 願 人 第一工業製薬株式会社 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

明 細 書

1. 発明の名称

微粉末の非水系分散剤

2. 特許請求の範囲

1. (A) 一般式



(式中 R_1 はメチル基又は水素、 n は3~10の整数)で表されるポリアミン化合物に、一般式 $R_2-\text{COOH}$ (式中 R_2 は置換基を有することもある炭素数8~36のアルキル基、アリル基、アルケニル基又はポリエステル残基)で表される化合物を、脱水縮合で1~2個アミド結合させた化合物を(B)アルデヒド類、ジイソシアネート化合物、ジエポキシ化合物又は二塩基酸より選ばれた1種又は2種以上の架橋剤で架橋反応したアミド系高分子化合物を必須成分として含有することの特徴とする微粉末の非水系分散剤。

2. 架橋剤がジイソシアネート化合物、ジエポキシ化合物でその反応モル比がアミド化合物に

対し0.6~0.95である請求項1記載のアミド系高分子化合物を必須成分として含有することの特徴とする微粉末の非水系分散剤。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、微粉末の非水系分散、更に詳しくは不溶性の微粉末を非水系液体に短時間で分散させると共に、長期間の分散安定性を与え、ハードケーキを生成しない微粉末の非水系分散剤に関するものである。

【従来の技術】

微粉末の非水系分散剤は種々の産業分野で利用されている。例えば、塗料、顔料、印刷インキ分野での顔料、塗料の分散は重要な基礎技術であり、また分散性を向上するために分散剤と称される界面活性剤が用いられる。顔料、樹脂類、溶剤類が多様化する中において、顔料を微粉末化し、溶剤毎に各種の分散剤が用いられている。

さらに、近年では潤滑剤、金属粉、研磨剤、充填剤、増量剤、焼結剤、導電剤、燃料固体粉、農

寒粉、分散染料、殺菌剤等の微粉末を非水系液体に分散させた商品の開発が進んでおり、いずれも分散剤が用いられる場合が多い。

従来の微粉末の非水系分散剤としては、例えば特開昭61-185326号公報、同61-227829号公報、同61-227830号公報にはポリエーテル化合物の脂肪酸反応物、脂肪酸アミンないしは脂肪酸のアルカノールアミドとイソシアネート化合物とのウレタン化合物などが非水系分散剤として開示されている。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような従来の分散剤においては、分散液の流動性の向上や充分な安定性等を与える事ができず、とりわけ、たとえば分散液の減粘効果や長期保存中に固体粒子が沈降分離するなど未だ満足すべき性能が得られない為、新しい分散剤が要求されている。

【問題点を解決するための手段】

この発明は、このような従来の問題点に着目してなされたものである。本発明者らは微粉末の非

水系分散液において減粘効果に優れ、長期安定性に優れる分散剤を求めて鋭意研究を行なった結果本発明を見い出すに至った。すなわち、本発明は

(A) 一般式



(式中 R_1 はメチル基又は水素、 n は3～10の整数) で表されるポリアミン化合物に、一般式 R_2-COOH (式中 R_2 は置換基を有することもある炭素数8～36のアルキル基、アリル基、アルケニル基又はポリエステル残基) で表される化合物を、脱水縮合で1～2個アミド結合させた化合物を(B) アルデヒド類、ジイソシアネート化合物、ジエポキシ化合物又は二塩基酸より選ばれた1種又は2種以上の架橋剤で架橋反応したアミド系高分子化合物を必須成分として含有することを特徴とする微粉末の非水系分散剤である。

(手段を構成する要件)

本発明に使用するポリアミン化合物は、一般式



(式中 R_1 はメチル基又は水素、 n は3～10の整数) で表されるものが挙げられる。具体的にはトリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサエチレンヘプタミン、トリプロピレンテトラミン、ペンタプロピレンヘキサミン、ヘキサプロピレンヘプタミン等が挙げられる。ポリアミン化合物は、くりかえし単位が3～10個の直鎖状の構造のものが有効である。すなわちくりかえし単位が10をこえる場合、分枝した構造となるため好ましくない。

さらに本発明に関わるアミド化に使用する一般式 R_2-COOH (式中 R_2 は置換基を有することもある炭素数8～36のアルキル基、アリル基、アルケニル基又はポリエステル残基) で表される化合物としては、脂肪酸及びポリエステルが挙げられる。脂肪酸としては具体的にはカプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸等の飽和

脂肪酸、リンドル酸、ミリストオレイン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸等の不飽和脂肪酸、サビニン酸、リシノール酸、硬化ヒマシ油脂肪酸、リカン酸、2-ヒドロキシオクタデカン酸等の水酸基又はカルボニル基を有する脂肪酸等が挙げられる。これら脂肪酸は合成系脂肪酸、天然系脂肪酸いずれでもよく、実質的には、通常、工業的に用いられる脂肪酸は上記脂肪酸の2種以上の混合物である場合もあるが、これらも使用することができる。天然系脂肪酸としては、例えばヤシ油脂肪酸、牛脂脂肪酸、パーム油脂肪酸、ラノリン脂肪酸等を挙げることができる。ポリエステルとしては、プロピオラクトン、カプロラクトン等のラクトン開環重合物、12-ヒドロキシステアリン酸、リシノール酸、2-ヒドロキシステアリン酸等のヒドロキシ脂肪酸の脱水縮合物及びエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のグリコールとコハク酸、グルタル酸、D,L-リンゴ酸、アジピン酸、セバシン

酸等二塩基酸との脱水縮合物等が挙げられる。ポリエステル平均分子量は300~10000が好ましく、より好ましくは600~5000である。

ポリアミン化合物と脂肪酸又はポリエステルとの反応は必要であれば触媒を用いる通常のアミド化反応によって得られる。例えば一般的には窒素気流下で攪拌し、160~200℃に加熱し、縮合反応によって生成する水を留出させることによって本発明に関わるアミド化合物は容易に得られる。この場合、ポリアミン化合物と脂肪酸又はポリエステルとの反応モル比は、ポリアミン化合物がアミド結合で1~2個結合するに足り得る範囲内でよく、通常1/1~1/2.4である。

アミド化反応の過程は、反応物の酸化を測定することによって確認でき、本発明において酸価10mg-KOH/g以下の反応物が好ましく、さらに好ましくは5mg-KOH/g以下である。本アミド化合物は官能基としてアミノ基が残存するので反応性を有している。

120℃の範囲で加熱を行なうが、必要に応じて通常、架橋に用いられる酸もしくは塩基触媒を用いることができる。

二塩基酸を用いる場合、ポリエーテル化合物と架橋剤とを不活性溶媒の存在下もしくは不存在下で、必要に応じて減圧下60℃~250℃好ましくは80℃~220℃の範囲で加熱脱水を行うことによって容易に目的を達することができる。この場合、反応を円滑化するために、通常のエステル化触媒を用いることができる。

さらに本発明の分散剤は、架橋剤としてジイソシアネート化合物又はジエポキシ化合物を用い、アミド化合物に対し反応モル比が0.8~0.95の範囲で架橋反応したものがより減粘効果があり、安定性に優れた分散液が得られる。

前記した本発明の分散剤は分散液全体に対して0.01~15重量%の割合で使用する。0.01%より使用量が少ないと効果が小さく、15%を超えても効果の改善が顕著でない。

本発明の分散剤は無機及び有機のいずれの微粉

次に上記アミド化合物を架橋反応する架橋剤としては、アルデヒド類、ジイソシアネート化合物、ジエポキシ化合物、二塩基酸より選ばれたものが1種又は2種以上が使用される。具体的には例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等のアルデヒド類、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、メチレンビスフェニルジイソシアネート等のジイソシアネート化合物、ジグリシジルビスフェノールA、ジグリシジルエチレングリコール、ジグリシジルテトラオキシエチレングリコール等のジエポキシ化合物、シュウ酸、マロン酸、フタル酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、ドデカン二酸等の二塩基酸が挙げられる。これら架橋剤の使用割合は、アミド化合物に対し反応モル比で0.4~0.98が好ましい。

架橋条件としては、脱水処理したアミド化合物を必要に応じ、不活性溶媒の存在下、架橋剤を混合し、攪拌下に40~150℃好ましくは50~

末に対しても有効であり、とくに限定しないが、例えば、無機微粉末としてはカオリン、ケイ酸アルミニウム、クレー、タルク、マイカ、アスベスト粉、ケイ酸カルシウム、セリサイト、ベントナイト、群青、ケイ酸マグネシウム等のケイ酸塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、ドロマイト等の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、ジルコニア、マグネシア、アルミナ、三酸化アンチモン、酸化チタン、ホワイトカーボン、けいそう土、酸化鉄、酸化亜鉛等の金属酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化鉄等の水酸化物、その他紺青、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、チタン酸バリウム、カーボンブラック、黒鉛、二硫化モリブデン、フッ化カーボン、焼結セラミックス粉末、炭素繊維粉末、イオウ粉末、磁性粉、鉄、アルミ粉、銅粉、ニッケル、銀粉、金等がまた有機微粉末としては、不溶性アゾ顔料、アゾ系分散染料、アントラキノン系分散染料、スレン染料、フタロシアニン系顔料、レーキ顔料、ペ

リレン顔料、ジオキサジン顔料、キナクリンドン顔料等の着色剤粉末、ポリエチレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、アクリロニトリル樹脂、テフロン樹脂、メラミンイソシアヌレート樹脂、ベークライト樹脂等のプラスチック樹脂末、その他、固体パラフィン、石炭、農薬、殺菌剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤等の微粉末が挙げられる。これら微粉末の平均粒子径は100ミクロン以下、一般には0.01~50ミクロン程度を使用するのがよい。また分散系における微粉末の濃度は分散系が得られる濃度であればいずれでもよいが、一般には1~80重量%で使用するが多い。

また、上記固体微粉末を分散させる非水系の分散媒はヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ミネラルターベン、流動パラフィン、マシン油、スピンドル油等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、灯油、軽油、重油などの燃料油、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、オクタノール等の脂肪族ア

ロニルフェノールエーテル、ソルビタンオレイン酸エステル、レシチン、ポリオキシエチレンオクチルエーテルホスフェート、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム塩、石油スルホン酸カルシウム塩、脂肪酸金属石鹸等と併用してもよい。

【作用】

本発明の分散剤が今までに類を見ない多種類の微粉末物質と、各種非水系の分散媒に対して優れた分散性と安定性の効果が得られるのは、高分子量でかさばりの大きい特種な分子構造であり、アミド基により親油基が結合されているため、溶媒和が向上し、又微粉末粒子に対しバランスよく強く吸着し、さらに架橋により高分子量でかさばりの大きい特殊構造をもつため、微粉末粒子に対する保護コロイド作用が高く、一次粒子への分散性と再凝集を防止する力（作用）がより強力であるためと考えられる。

【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はそれらによって何等限定されるも

ルコール、酢酸エチル、ジオクチルフタレート、大豆油、ヤシ油、牛脂等のエステル油、パークロルエチレン、トリクロルエタンなどのハロゲン化炭化水素、さらにメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、アセトン、塗料用液状樹脂やエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール等の液状多価アルコール等であり、これらの単独または2種以上の混合物が使用できる。特に有利な分散媒は脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素である。

本発明の分散剤の使用に際しては、いずれの分散機を使用してもよく、例えば、ボールミル、サンドミル、ビスコミル、三本ロール、アトライター等を使用する。さらに、分散剤の添加は前記分散機で、二次粒子を粉碎する工程の前又は、後に加えればよいが、一般には工程前に添加する方が分散が良好となり二次粒子の粉碎が早まるので好ましい。

尚、本発明の分散剤は単独で用いてもよく、他の非水系分散剤、たとえば、ポリオキシエチレン

のではない。

ここで、用いた各種分散剤を第1表に示した。さらに、下記の試験により分散性能を評価し、この試験結果を第2表と第3表に示した。

（分散性試験）

所定量の分散剤を含む非水系分散媒に所定量の不溶性微粉末を加え、全量1000gとする。この混合液をビーズミルで60分間粉碎混合し分散液を得る。次にこの分散液を25℃にてB型粘度計（ローターNO3）で粘度を測定する。その後500ml目盛付シリンダーに入れ、密栓して25℃の恒温室に静置し、1日後と10日後の分散状態（評価-1）及び100日後に発生した沈殿物の硬さと再分散性の容易さ（評価-2）を評価した。

（評価-1）

分散状態は微粒子が沈降せずに分散しているか否かを次の項目の記号で評価する。

◎、すべての末が液中に分散し、まったく底部に沈殿が発生していない。

- . ほとんどの粉末が液中に分散しているが、
わずかに底部に沈殿が発生する。
△ . 半分程度の粉末が底部に沈殿する。
× . ほとんどの粉末が底部に沈殿する。

(評価-2)

沈殿物の硬さと再分散性の容易さは次の項目の
記号で評価する。

- ◎ . 液の攪拌で、容易に沈殿物は分散する。
○ . 沈殿が柔く、ガラス棒攪拌で容易に再分散
できる。
△ . 沈殿が硬い為、ガラス棒攪拌を強くしないと再分散しない。
× . 沈殿が非常に硬く再分散出来ない。

第 1 表

試料	(A) アミド化合物			架橋反応物		
	(A-1)ポリアミン化合物	(A-2) R ₂ -COOH(MW) ¹⁾	反応モル比 ((A-1) / (A-2))	(B) 架橋剤	反応モル比 ((A) / (B))	
本発明品	A	トリエチレンテトラミン	ミリスチン酸	1/1.5	ホルマリン	1/0.5
	B	テトラエチレンペンタミン	オレイン酸	1/2	コハク酸	1/0.97
	C	ペンタエチレンヘキサミン	"	"	ヘキサメチレンジイソシアネート	1/0.8
	D	"	リシノール酸	"	トリレンジイソシアネート	"
	E	"	ラノリン脂肪酸	"	ジグリシジルプロピレングリコール	"
	F	"	ラノリン脂肪酸脱水縮合物 (800)	"	"	"
	G	"	リシノール酸脱水縮合物 (1200)	"	ジグリシジルビスフェノールA	1/0.9
	H	"	ポリプロピオラクトン (1500)	"	キシレンジイソシアネート	"
	I	"	ポリカプロラクトン (2000)	1/2.2	エチレングリコールジグリシジルエーテル	"
	J	"	ジエチレングリコール-アジピン酸ポリエステル (3000)	"	ジグリシジルヘキサオキシエチレングリコール	"
	K	"	プロピレングリコール-セバシン酸ポリエステル (1000)	"	トリレンジイソシアネート	"
	L	トリプロピレンテトラミン	リシノール酸脱水縮合物 (1000)	"	ジグリシジルビスフェノールA	"
比較品	M	ジエタノールアミン	オレイン酸	1/2	ヘキサメチレンジイソシアネート	1/0.5
	N	トリエチレンテトラミン	ミリスチン酸	1/1	—	—
	O	ポリエチレンジイミン (MW 600) PO ²⁾ 100モル付加物ラウリン酸エステル				
	P	オレイン酸ジエタノールアミド				

1) MW: 平均分子量

2) PO: プロピレンオキシド

第 2 表

試験 No	分散剤		微粉末		分散媒		分散液粘度 (cP)	分散安定性評価			
	種 類	比率 (%)	種類 (平均粒子径μm)	比率 (%)	種類	比率 (%)		1日後	10日後	100日後	
本 試 例	1	A	8	カーボンブラック (0.02)	35	スピンドル油	57	1200	◎	○	○
	2	B	8	〃	〃	〃	〃	1100	◎	○	○
	3	C	4	〃	40	〃	56	460	◎	◎	◎
	4	D	〃	〃	〃	ミネラルターベン	〃	380	◎	◎	◎
	5	E	〃	〃	〃	〃	〃	400	◎	◎	◎
	6	F	〃	銅フタロシアニンブルー(0.05)	〃	〃	〃	450	◎	◎	◎
	7	G	〃	〃	〃	スピンドル油	〃	630	◎	◎	◎
	8	H	〃	〃	〃	ジオクチルフタレート	〃	800	◎	◎	◎
	9	I	〃	キナクリドンレッド (0.1)	26	ミネラルターベン	70	900	◎	◎	◎
	10	J	〃	〃	〃	〃	〃	750	◎	◎	◎
	11	K	〃	〃	〃	トルエン	〃	600	◎	○	◎
	12	L	〃	〃	〃	〃	〃	580	◎	○	◎
	13	G	1	黄鉛	72	キシレン	27	950	◎	◎	◎
	14	I	〃	〃	〃	スピンドル油	〃	800	◎	◎	◎
	15	L	〃	〃	〃	〃	〃	860	◎	◎	◎
	16	G	7	黒鉛 (1.0)	45	C-マシ油	48	960	◎	◎	◎
	17	I	〃	〃	〃	〃	〃	870	◎	◎	◎
	18	L	〃	〃	50	スピンドル油	43	800	◎	◎	◎
	19	G	1.5	アルミナ	60	トルエン	38.5	700	◎	◎	◎
	20	I	〃	〃	〃	酢酸エチル	〃	750	◎	○	◎
	21	L	〃	〃	〃	ミネラルターベン	〃	1250	◎	◎	◎

第 3 表

	試験 No	分散剤		微粉末		分散媒		分散液粘度 (cP)	分散安定性評価		
		種 類	比率 (%)	種類 (平均粒子径 μm)	比率 (%)	種類	比率 (%)		1日後	10日後	100日後
本 試 例	22	G	2	メラミンイソシアヌレート樹脂(1)	30	スピンドル油	68	690	◎	◎	◎
	23	I	"	"	"	C-マシ油	"	1100	◎	◎	◎
	24	L	"	"	"	"	"	1050	◎	◎	◎
	25	G	5	三酸化アンチモン (10)	50	ミネラルターベン	45	45	◎	○	◎
	26	I	"	"	"	ジオクチルフタレート	"	60	◎	○	◎
	27	L	"	"	"	トルエン	"	50	◎	○	◎
	比 較 例	28	M	8	カーボンブラック	25	スピンドル油	67	2600	○	△
29		N	"	"	"	"	"	3800	△	×	×
30		O	"	"	"	"	"	4200	△	×	×
31		M	"	"	35	ミネラルターベン	57	*	-	-	-
32		O	"	銅フタロシアニンブルー	25	"	67	2500	△	×	×
33		O	"	"	35	"	57	*	-	-	-
34		P	2	黄鉛	60	キシレン	38	1450	×	×	×
35		P	"	"	65	"	33	*	-	-	-

* スラリー状態の分散液が得られないため、分散安定性試験はできなかった。

上記試験結果より、本発明の分散剤を用いた試験 No. 1 ~ 27 では、各種の非水系分散媒に種類の異なる微 末を良好に分散でき、長時間静置しても沈降層は認められなかった。

【発明の効果】

本発明の分散剤により、短時間で分散でき、長期安定な微粉末の非水系分散液が得られる。したがって、非水系の微粉末分散技術の進歩に対し、広く寄与しうるものである。

特許出願人 第一工業製薬株式会社